

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-246245

⑬ Int.Cl.⁴
 C. 08 L 61/06
 79/00

識別記号 記入整理番号
 2102-4J
 2102-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熟硬化性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭60-87460
 ⑰ 出 願 昭60(1985)4月25日

⑱ 発明者	鈴木 敏夫	東京都足立区西新井本町5-3-12
⑲ 発明者	大沼 輝彦	東京都足立区梅島3-32-25-103
⑳ 発明者	鈴木 収	東京都足立区西新井本町5-3-12
㉑ 発明者	今城 靖雄	東京都足立区西新井栄町2-4-5
㉒ 出願人	日清紡績株式会社	東京都中央区日本橋横山町3番10号
㉓ 代理人	弁理士 小泉 良邦	

明細書

1. 発明の名称

熟硬化性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

ノボラック型フェノール系樹脂と分子中に少なくとも2のカルボジイミド結合を有するポリカルボジイミドとを包含する組成物を適宜温度に加熱することを特徴とする熟硬化性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は緻密且つ寸法変化の少ない熟硬化性樹脂の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、所謂フェノール-ホルムアルデヒド樹脂については、酸性触媒の存在下にフェノール、クレゾール等と一定量以下のホルムアルデヒドとを縮合して、加熱することにより軟化溶融する比較的低分子量の熱可塑性樹脂状物である所謂ノボラック型フェノール系樹脂を得、次いでこの樹脂をヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデ

ヒド等のホルムアルデヒド放出物質と加熱して架橋反応を起こさせ、硬化せしめるのが一つの製造方法であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところが、上記従来方法においては、硬化、即ち架橋反応がベンゼン核へのホルムアルデヒド付加に続くメチレン結合、メチレンエーテル結合の生成を内容とするものであるから、必然的に脱水縮合反応を伴い、又、ヘキサメチレンテトラミンをホルムアルデヒド放出物質として使用した場合は、ホルムアルデヒドと共にアンモニアガスの発生することが避けられず、従って従来方法には、このような機構により発生するガスが硬化した樹脂中に閉じ込められ、気泡の発生、寸法変化等の好ましくない影響を当該樹脂に与えてしまうという難点があったのである。

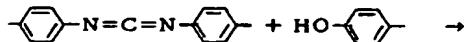
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上述した従来技術の難点を解消して、上記硬化機構とは原理的に全く異なる機構により硬化時にガスが発生しないようにし、緻密且つ寸

法変化の少ない熱硬化性樹脂を製造することのできる方法を提供することを目的としてなされたもので、その構成は、ノボラック型フェノール系樹脂と分子中に少なくとも2のカルボジイミド結合を有するポリカルボジイミドとを包含する組成物を適宜温度に加熱することを特徴とするものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明による熱硬化性樹脂の製造方法は、ノボラック型フェノール系樹脂と、分子中に2以上のカルボジイミド結合を有するポリカルボジイミドとを反応させるものであって、更に詳しく述べて、ノボラック型フェノール系樹脂の核置換水酸基をポリカルボジイミドのカルボジイミド結合に付加せしめて架橋反応を行うものであり、本発明においてフェノール性水酸基とカルボジイミド結合とは次式の様式で反応するものと信じられる。

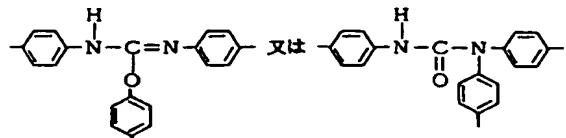


は単官能性イソシアネートを併用することにより、容易に行うことができる。

更に、本発明では熱硬化性樹脂に充填材或いは繊維質補強材を配合することもでき、これらは、フェノール系樹脂とポリカルボジイミドとを混合する過程、或いは、フェノール系樹脂とポリカルボジイミドとを含有する組成物に対し混和すれば良く、顔料、滑剤等の助剤を使用しても良いことは勿論である。

而して、上述した本発明による熱硬化性樹脂の製造に使用するフェノール系樹脂としては、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂やクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂を例示することができる。

又、分子中に2以上のカルボジイミド結合を有するポリカルボジイミドは、通常、有機ポリイソシアネートから、イソシアネートのカルボジイミド化を促進する触媒の存在下に製造することができ、この場合の有機ポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-と2,6-トリレンジイソ



尚、上記した単位反応自体は公知であり、例えば、Busch M., Blume G. and Pungs E. (J. Prakt. Chem., 79, 513 [1909]) がすでに報告している通りであるが、これをフェノール系樹脂の架橋反応に用いる試みは従来全くなかった。

而して、上記した反応機構で進行する本発明方法は、予め別々に調製したノボラック型フェノール系樹脂とポリカルボジイミドとを混合し、得られた組成物を必要に応じて適宜温度に加熱することにより容易に実施することができ、適當な溶媒を用いるなら熱硬化性ワニスとしてもできる。

又、必要であればフェノール系樹脂及びポリカルボジイミドを適當な分子量のものに制御して使用することも可能であり、この分子量制御は、フェノール系樹脂の場合はフェノール類とアルデヒドの縮合当量比により、ポリカルボジイミドの場合

シアネートの混合物、粗トリレンジイソシアネート、粗メチレンジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジトリフェニルメチレントリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2'-5,5'-テトライソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、水添メチレンジフェニルイソシアネート、 α -フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロングジイソシアネートや、これらの有機ポリイソシアネートを多官能性活性水素化合物に対し化学量論的に過剰に用いて得られる所謂末端イソシアネートプレポリマーを例示するこ

とができ、又、前記したポリカルボジイミドの分子量制御のための单官能性イソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、(オルト、メタ、パラ)トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシリソシアネート、メチルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリフルオロメチルフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等を例示することができる。

尚、イソシアネートのカルボジイミド化を促進する触媒には適宜のものを使用することができるが、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシドやこれらの3-ホスホレン異性体を例示することができる。

〔発明の作用及び効果〕

本発明製造方法によれば、硬化の際の架橋反応は実質的に前記式で表わされた付加反応であるか

この樹脂の特性は次の通りであった。

密度	1.28 g/cm ³
曲げ強度	205 kg/cm ²
400℃までの重量減少率	10%
限界酸素指数	52

実施例 2

平均分子量約500のフェノール-ホルムアルデヒドによるノボラック樹脂粉末100 gと、平均分子量約2,000の、末端をフェニルイソシアネートで封止したポリメチレンポリフェニルポリカルボジイミド100 gをボールミル中で4時間混合した。混合物を180℃に加熱した金型に入れ、圧力5 kg/cm²で10分間加熱すると、黄色の硬化樹脂が得られた。

この樹脂の特性は次の通りであった。

密度	1.32 g/cm ³
曲げ強度	219 kg/cm ²
400℃までの重量減少率	5%
限界酸素指数	56

実施例 3

ら、硬化に際して揮発性物質が発生して得られた樹脂に気泡が混在したり、寸法が変化したりすることは全くない。

又、フェノール系樹脂及びポリカルボジイミドの双方が熱的に安定なものであり、従って、次に述べる実施例に明らかのように、得られる熱硬化性樹脂の耐熱性も極めて高く、又、非常に強靭であり、工業的に簡単に実施し得ることと相俟って本発明は非常に有用なものである。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を示す。

実施例 1

平均分子量約500のフェノール-ホルムアルデヒドによるノボラック樹脂粉末200 gと、平均分子量約2,000の、末端をフェニルイソシアネートで封止したポリメチレンポリフェニルポリカルボジイミド40 gをボールミル中で4時間混合した。混合物を180℃に加熱した金型に入れ、圧力5 kg/cm²で10分間加熱すると、黄色の硬化樹脂が得られた。

平均分子量約500のフェノール-ホルムアルデヒドによるノボラック樹脂粉末40 gと、平均分子量約2,000の、末端をフェニルイソシアネートで封止したポリメチレンポリフェニルポリカルボジイミド200 gをボールミル中で4時間混合した。混合物を180℃に加熱した金型に入れ、圧力5 kg/cm²で10分間加熱すると、黄色の硬化樹脂が得られた。

この樹脂の特性は次の通りであった。

密度	1.29 g/cm ³
曲げ強度	214 kg/cm ²
400℃までの重量減少率	3%
限界酸素指数	56

実施例 4

平均分子量約800のフェノール-ホルムアルデヒドによるノボラック樹脂粉末100 gと、平均分子量約2,000の、末端をフェニルイソシアネートで封止したポリメチレンポリフェニルポリカルボジイミド100 gをN-メチルピロリドン1,000 mlに溶解した。

この溶液をガラスプレート上に塗布し、溶媒を留去して皮膜を作った後、更に300°Cで5時間熱処理したものの性能は次の通りであった。

体積固有抵抗率 10^{16} ($\Omega \cdot \text{cm}$)

絶縁破壊強さ 15 (KV/cm)

実施例 5

平均分子量約800のフェノール-ホルムアルデヒドによるノボラック樹脂粉末10gと、平均分子量約3,000の、末端をフェニルイソシアネートで封止したポリメチレンポリフェニルポリカルボジイミド10gをポールミル中で混合した。

この混合物とガラスクロスから作った200°Cの成型品の物性は次の通りであった。

ガラス含有率 40%

密度 1.53 g/cm³

曲げ强度 8,300 kg/cm²

曲げ弾性率 152,000 kg/cm²

代理人 小 泉 良 邦
同 小 林 雅 人